

ADDITIVE FOR ANTIFREEZE AND COOLANT CONCENTRATES

BACKGROUND OF THE INVENTION

(1) Field of the Invention

This invention generally relates to an additive to be added to antifreeze concentrate or coolant concentrate to be blended into the circulation water in heat-exchange system chiefly of internal-combustion engines. This invention more particularly relates to an additive comprising at least one ingredient selected from the group consisting of cinnamic acid and its derivatives including alkylcinnamic acid, alkoxycinnamic acid, and their amine salts, alkali metal salts and ammonium salts. The present invention also relates to a coolant concentrate and an antifreeze concentrate including such an additive, which are to be blended into heat-exchange water.

(2) Description of Prior Art

Japanese Patent Laid-Open Publication No. 2-182782 discloses an additive for coolant concentrate, including a straight-chain dicarboxylic acid of carbon number 7-14. The additive when included in coolant concentrate will originally function as an excellent metal corrosion inhibitor and effectively inhibit corrosion of various metals used in heat-exchange system. However, the straight-chain dicarboxylic acid included in the additive eventually promotes, by nature, oxidation of the glycol included in the concentrate as a chief component, progressively

lowering the pH value of the coolant. As a result, the coolant concentrate including this additive will eventually induce metal corrosion in the cooling system in spite of the coolant additive or coolant concentrate. Further, the additive according to Japanese Patent Laid-Open Publication No. 2-182782 is not chemically stable enough with hard water, tending to produce precipitation in the coolant by chemical reaction with the hard water ingredients, which may eventually plug the fine water passages of the heat-exchange system.

#### BRIEF DESCRIPTION OF THE INVENTION

Accordingly, it is an object of the present invention to provide an additive to be added to coolant or antifreeze concentrate to be blended into heat-exchange water, which effectively prevents metal corrosion and oxidation of glycols, and which maintains the coolant or the freeze inhibitive properties of the concentrate and is chemically stable with hard water in heat-exchange system.

The inventors of the present invention have discovered through their long and strenuous study that cinnamic acid and its derivatives including alkylcinnamic acid, alkoxycinnamic acid, and their amine salts, alkali salts and ammonium salts possess an excellent metal corrosion inhibitive power.

A coolant/antifreeze additive according to the present invention includes at least one ingredient selected from the group consisting essentially of cinnamic acid and its derivatives including alkylcinnamic acid, alkoxycinnamic acid, and their amine salts, alkali metal salts and ammonium salts.

The additive of the present invention provides: (a) excellent metal corrosion inhibition; (b) glycol oxidation inhibition; and (c) excellent stability with hard water.

Both a coolant concentrate and an antifreeze concentrate according to the present invention include the foregoing additive in the range of about 0.05 - 8.0 wt.%. The coolant concentrate and the antifreeze concentrate of the present invention also provide an excellent metal corrosion inhibition, an excellent chemical stability with hard water, and a glycol oxidation inhibition.

#### DETAILED DESCRIPTION OF THE PREFERRED EMBODIMENT

A coolant/antifreeze additive of the present invention includes at least one ingredient selected from the group consisting essentially of cinnamic acid and its derivatives including alkylcinnamic acid and alkoxycinnamic acid (both having an alkyl group of carbon number 1-5), and their amine salts, alkali metal salts and ammonium salts.

The coolant/antifreeze additive effectively prevents corrosion of iron and aluminum as well as oxidative deterioration of glycols which are generally included in coolant concentrate and antifreeze concentrate as a chief component. The coolant/antifreeze additives are chemically stable with hard water.

A coolant concentrate and an antifreeze concentrate of the present invention both include such an additive in the range of about 0.05-8.0 wt.%. When the amount of the included additive is less than the range, the performance of those coolant concentrate and antifreeze concentrate falls short of expectation, while when the amount of the included additive is more than that range, it is not economical.

The coolant concentrate and antifreeze concentrate including an amount of the additive of the present invention therefore include at least one component selected from the group consisting essentially of cinnamic acid and its derivatives including their various salts, and effectively inhibit corrosion of iron and aluminum. However, they do not function to inhibit corrosion of brass or copper. It is preferable to also selectively include a triazole or triazoles such as tolyltriazole, benzotriazole, and 4-phenyl-1,2,3-triazole, preferably in the range of about 0.05-1.0 wt.%. .

An antifoaming agent, coloring agent, and/or pH adjusting agent may also be selectively included. Conventional metal corrosion inhibitors such as molybdic acid, tungstic acid, sulfate, nitrates, nitrites, silicates, mercaptobenzothiazole and alkali salts thereof, borates, phosphates, and benzoates and amine salts thereof may also be selectively included, preferably in the range of about 0.05-1.0 wt.% for molybdic acid, tungstic acid, sulfate, nitrates, nitrites, silicates, mercaptobenzothiazole and alkali salts thereof, about 0.05-2.0 wt.% for borates and phosphates, and about 0.5-5.0 wt.% for benzoates and amine salts thereof.

The antifreeze concentrate or the coolant concentrate prepared as above does not include phosphates, such as sodium salts and potassium salts of orthophosphoric acid, pyrophosphoric acid, tripoliphosphoric acid, trimethaphosphoric acid, tetramethaphosphoric acid, or hexamethaphosphoric acid. These phosphates have been conventionally utilized as corrosion inhibitors for ferrous metals such as cast iron or steel.

Those phosphates chemically react with the hard water components often included in antifreeze or coolant concentrate, producing precipitation, which could plug the fine fluid circulation passages of heat-exchange system. Phosphates when they enter rivers or ponds through their use would raise BOD (biochemical oxygen demand) and/or COD (chemical oxygen demand) in the rivers or ponds, promoting growth of algae, which leads to

generation of water pollutant such as green powder or red tide. The coolant concentrate and antifreeze concentrate of the present invention do not include phosphates to avoid such baleful effects.

#### Performance Test

Seven embodiment coolant concentrates (Embodiments 1-7) each including an amount (0.05-8.0 wt.%) of the additive of the present invention, and two comparison coolant concentrates (Comparisons 1 and 2) each including a conventional coolant additive (sebacic acid and dodecanedioic acid) were prepared. Also prepared were Comparisons 3 and 4 including an amount, below and above the range 0.05-8.0 wt.%, respectively, of the additive according to the present invention. Another prepared comparison coolant concentrate (Comparison 5) did not include any coolant additive. Their respective ingredients are shown in Table 1.

Those embodiments should not be construed as limiting the scope of the present invention.

**TABLE 1**  
**COMPONENTS (WT.%) OF COOLANT CONCENTRATE**

Component	Embodiment							Comparison				
	1	2	3	4	5	6	7	1	2	3	4	5
Trans-cinnamic acid	2.0			2.0			2.0			.03	9.0	
P-methyl cinnamic acid		2.0			2.0							
P-methoxy cinnamic acid			2.0			2.0						
Sebacic acid								4.0	0.8			
Dodecanedioic acid								1.0	1.7			
Sodium benzoate							2.0					
Benzotriazole								0.3				
Tolyltriazole				0.3	0.3	0.3	0.3		0.1			
Sodium nitrate							0.2					
Sodium hydroxide								2.7				
Potassium hydroxide	.75	.83	.93	.88	.96	1.06	.88		1.21	.08	3.53	*
Water	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	3.5	2.0	2.0	2.0	2.0
Ethylene glycol	92.25		95.07		94.74		92.62	88.50		97.89		98.00
		95.17		94.82		94.64			84.19		85.47	
Diethylene glycol									10.0			
pH (30 vol.%)	7.8	7.8	7.8	7.8	7.8	7.8	7.8	7.5	8.3	7.8	7.8	8.1

\* negligible

Embodiments 1-7 and Comparisons 1-5 were respectively put to a metal corrosion test. Embodiments 1-7 and Comparisons 1 and 2 were also put respectively to an oxidative deterioration test and a hard water stability test. The results are shown in Tables 2, 3 and 4.

The metal corrosion test was conducted according to JIS (JAPAN INDUSTRIAL STANDARD) K 2234-1987 (II) Standard. The coolant concentrates of Embodiments 1-7 and Comparisons 1-5 were diluted to 30 vol.% with preparation water. From each diluted concentrate a number of 750 ml test samples were prepared and respectively put into tall beakers. Then, a test metal piece of a known weight and surface area was immersed in each tall beaker. The test metal pieces used were of cast aluminum, cast iron, steel, brass, solder and copper. Dry air was blown into each beaker at a rate 100 l/min., and then each beaker was kept at temperature 88 °C for 336 hrs. The weight of the metal piece in each beaker was subsequently measured. The change in weight of each metal piece was divided by the surface area of the metal piece to obtain the metal corrosion value. This test was repeated for all test metal pieces with Embodiments 1-7 and Comparisons 1-5, respectively.

The oxidative deterioration test was conducted using a test system provided by JIS K 2234 Antifreeze 7.4 Metal Corrosion. A number of 500 ml test samples were also prepared from the

foregoing diluted concentrates of Embodiments 1-7 and Comparisons 1 and 2. The pH values were measured using the 30 vol.% diluted coolant concentrates of Embodiments 1-7 and Comparisons 1 and 2 after heating them at 100 °C for 5 hrs. and then cooling them. Each test sample was put in a liter tall beaker and a test copper piece having a surface area of 800 cm<sup>2</sup> was immersed in the tall beaker. Dry air was blown into each tall beaker at a rate 100 ml/min. Each beaker was kept at temperature 120 °C for 400 hrs. The degradation product in each sample was measured (ppm) by ion chromatography as formic acid.

The hard water stability test was conducted as follows. Each coolant concentrate of Embodiments 1-7 and Comparisons 1 and 2 was diluted to 50 vol.% with hard water (1000 ppm as CaCO<sub>3</sub>) which had been prepared by adding CaCl<sub>2</sub> into ion exchange water until the concentration of Ca<sup>2+</sup> was 400 ppm. Those diluted concentrates were left in the dark (room temperature) for 24 hrs. The precipitation in each test sample was measured in vol.%.

TABLE 2

Change in weight mg/cm <sup>2</sup>	Embodiment							Comparison				
	1	2	3	4	5	6	7	1	2	3	4	5
CastAl ± 0.30	- .20	- .13	- .15	- .14	- .19	- .26	- .09	- .02	- .32	- 1.02	- .09	- 1.32
CastFe ± 0.30	+ .01	- .03	- .02	+ .01	- .00	+ .03	+ .05	- .01	- .01	- 20.33	+ .05	- 23.12
Steel ± 0.15	- .01	- .05	- .01	- .05	- .11	+ .02	+ .01	+ .01	- .00	- 9.48	+ .02	- 13.63
Brass ± 0.15	- .51	- .48	- .40	- .01	- .02	- .01	- .03	- .07	- .07	- .59	- .44	- .43
Solder ± 0.30	- .18	- .21	- .24	- .10	- .01	- .08	- .07	- .08	- .18	- 19.57	- .22	- 25.48
Copper ± 0.15	- .33	- .29	- .39	- .05	- .02	- .03	- .03	- .05	- .27	- .30	- .35	- .31
pH 7.0- 11.0 (after)	7.8	7.9	7.8	7.9	7.9	8.0	7.9	7.4	7.7	6.5	7.8	5.9

[illegible]

\* N=Normal

\*\* Generally Corroded (Cast Iron/Steel/Solder)

Locally Corroded (Cast Aluminum)

### TABLE 3

### OXIDATIVE DETERIORATION TEST

	Embodiment							Comparison	
	1	2	3	4	5	6	7	1	2
Change in pH	-1.7	-1.6	-1.6	-1.3	-1.4	-1.3	-1.2	-3.7	-3.3
Degradation Product (ppm)	3800	3600	3900	2400	2800	2500	2400	37500	17100

TABLE 4

## HARD WATER STABILITY TEST

[illegible]

From the results of those tests it can be said that the antifreeze/coolant additive according to the present invention: (a) possesses an excellent metal corrosion preventive power; (b) is stable in hard water; and (c) does not produce precipitation with hard water. The additive of the present invention inhibits oxidation deterioration of glycols, and does not cause lowering of the pH values, also effectively preventing metal liquation and corrosion.

Accordingly, the antifreeze concentrate and the coolant concentrate including an antifreeze/coolant additive of the present invention in the range 0.05-8.0 wt.% possess an excellent metal corrosion preventive power. The concentrates are stable in hard water, and do not produce precipitation in hard water. The concentrates inhibit oxidative deterioration of glycols, and do not cause lowering of the pH value in use, also effectively preventing metal liquation and corrosion.

While the present invention has been described by reference to specific embodiments, it should be understood that modifications and variations of the present invention may be made without departing from the scope of the invention defined in the following claims.

What is claimed is:

1. An additive to be added to coolant or antifreeze concentrate, including at least one ingredient selected from the group consisting essentially of cinnamic acid and its derivatives.
2. An additive of claim 1, wherein said derivatives include alkylcinnamic acid having an alkyl group of carbon number 1-5.
3. An additive of claim 1, wherein said derivatives include alkoxycinnamic acid having an alkyl group of carbon number 1-5.
4. An additive of claim 1, wherein said derivatives include their amine salts.
5. An additive of claim 1, wherein said derivatives include their alkali metal salts.
6. An additive of claim 1, wherein said derivatives include their ammonium salts.
7. A coolant concentrate including an additive of claim 1 from about 0.05 to about 8.0 wt.%.
8. An antifreeze concentrate including an additive of claim 1 from about 0.05 to about 8.0 wt.%.

9

ABSTRACT OF THE DISCLOSURE

An additive to be added to coolant or antifreeze concentrate is disclosed. The additive includes at least one ingredient selected from the group consisting of cinnamic acid and its derivatives such as alkylcinnamic acid and alkoxycinnamic acid, and their amine salts, alkali metal salts and ammonium salts.

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-325761

(43) 公開日 平成8年(1996)12月10日

(51) Int. Cl. <sup>°</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 2 3 F 11/12	1 0 1		C 2 3 F 11/12 1 0 1	
C 0 9 K 5/00			C 0 9 K 5/00 F	
				Z
C 2 3 F 11/14			C 2 3 F 11/14	

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平8-18889

(22) 出願日 平成8年(1996)2月5日

(31) 優先権主張番号 特願平7-71613

(32) 優先日 平7(1995)3月29日

(33) 優先権主張国 日本(JP)

(71) 出願人 000106771

シーシーアイ株式会社

岐阜県羽島郡岐南町八剣7丁目148番地

(72) 発明者 三宅 裕司

岐阜県羽島郡岐南町八剣7丁目148番地 シ

シーシーアイ株式会社内

(72) 発明者 森 泰昭

岐阜県羽島郡岐南町八剣7丁目148番地 シ

シーシーアイ株式会社内

(74) 代理人 弁理士 廣江 武典

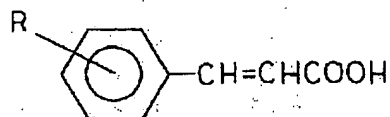
(54) 【発明の名称】 不凍液添加剤、冷却液添加剤、及びこれらを含む不凍液、冷却液

(57) 【要約】

【課題】 冷却系統の金属の腐食を防止し、かつ硬水に安定で、グリコール類の酸化劣化を抑制する不凍液添加剤、冷却液添加剤、及びこれらを含む不凍液、冷却液を提供すること。

【解決手段】 一般式

【化1】

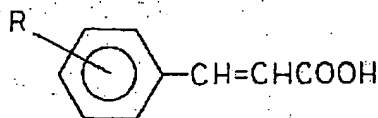


(式中Rは水素、炭素数1～5のアルキル基、または炭素数1～5のアルコキシ基である) で表されるケイ皮酸、アルキルケイ皮酸、アルコシケイ皮酸、又はそれらのアミン塩、アルカリ金属塩、アンモニウム塩のうち少なくとも1種よりなることを特徴とする。

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】一般式

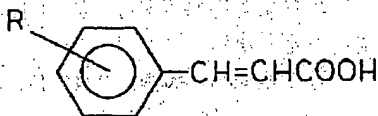
## 【化 1】



(式中 R は水素、炭素数 1～5 のアルキル基、または炭素数 1～5 のアルコキシ基である) で表されるケイ皮酸、アルキルケイ皮酸、アルコキシケイ皮酸、又はそれらのアミン塩、アルカリ金属塩、アンモニウム塩のうち少なくとも 1 種よりなることを特徴とする不凍液添加剤。

## 【請求項 2】一般式

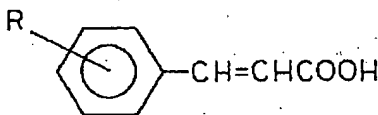
## 【化 2】



(式中 R は水素、炭素数 1～5 のアルキル基、または炭素数 1～5 のアルコキシ基である) で表されるケイ皮酸、アルキルケイ皮酸、アルコキシケイ皮酸、又はそれらのアミン塩、アルカリ金属塩、アンモニウム塩のうち少なくとも 1 種よりなることを特徴とする冷却液添加剤。

## 【請求項 3】一般式

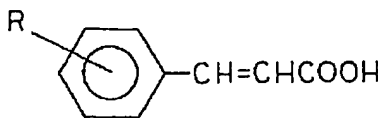
## 【化 3】



(式中 R は水素、炭素数 1～5 のアルキル基、または炭素数 1～5 のアルコキシ基である) で表されるケイ皮酸、アルキルケイ皮酸、アルコキシケイ皮酸、又はそれらのアミン塩、アルカリ金属塩、アンモニウム塩のうち少なくとも 1 種よりなる不凍液添加剤を 0.05～8.0 重量%の含有量で含んでおり、かつリン酸塩を含まないことを特徴とする不凍液。

## 【請求項 4】一般式

## 【化 4】



(式中 R は水素、炭素数 1～5 のアルキル基、または炭素数 1～5 のアルコキシ基である) で表されるケイ皮酸、アルキルケイ皮酸、アルコキシケイ皮酸、又はそれらのアミン塩、アルカリ金属塩、アンモニウム塩のうち少なくとも 1 種よりなる冷却液添加剤を 0.05～8.0 重量%の含有量で含んでおり、かつリン酸塩を含まな

いことを特徴とする冷却液。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、主として内燃機関等の不凍液に用いられる不凍液添加剤、冷却液に用いられる冷却液添加剤、及びこれらを含む不凍液、冷却液に関する。詳細にはケイ皮酸、アルキルケイ皮酸、アルコキシケイ皮酸、又はそれらのアミン塩、アルカリ金属塩、アンモニウム塩のうち少なくとも 1 種よりなり、冷却系統の金属の腐食を防止し、かつ硬水に安定で、グリコール類の酸化劣化を抑制する不凍液添加剤、冷却液添加剤、及びこれらを含む不凍液、冷却液に関する。

## 【0002】

【従来の技術】従来、冷却液に用いられる冷却液添加剤として、特開平 2-182782 号公報記載の炭素数 7～14 の直鎖ジカルボン酸よりなるものがあり、冷却系統の金属の腐食防止に優れた性能を発揮していた。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】ところが、この添加剤は、長期間使用することで、冷却液の主成分であるグリコール類の酸化劣化を促進するという不具合があった。つまり、この炭素数 7～14 の直鎖ジカルボン酸よりなる添加剤はグリコール類を僅かずつではあるが酸化劣化させる性質があり、その使用期間が長期にわたること、グリコール類は著しく酸化劣化することになる。グリコール類の酸化劣化は冷却液の pH 値の低下を招き、その結果、該防錆添加剤が存在するにも拘らず、冷却系統の金属が溶出し、金属腐食を生じることになる。また、この添加剤は、硬水に不安定で、硬水中に含まれる硬水成分と反応して沈殿を生じることがあった。

【0004】本発明者は、不凍液添加剤、冷却液添加剤について研究を重ねていく過程で、ケイ皮酸、アルキルケイ皮酸、アルコキシケイ皮酸、又はそれらのアミン塩、アルカリ金属塩、アンモニウム塩が、優れた防錆力を有していることを発見し、この知見に基づいて本願発明を完成した。

【0005】すなわち、本発明は、ケイ皮酸、アルキルケイ皮酸、アルコキシケイ皮酸、又はそれらのアミン塩、アルカリ金属塩、アンモニウム塩のうち少なくとも 1 種よりなり、冷却系統の金属の腐食を防止し、かつ硬水に安定で、グリコール類の酸化劣化を抑制する不凍液添加剤、冷却液添加剤、及びこれらを含む不凍液、冷却液を提供することを目的とするものである。

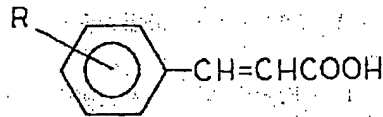
## 【0006】

【課題を解決するための手段及び作用】上記目的を達成するため、請求項 1 記載の発明は、

## 【0007】一般式

## 【化 5】

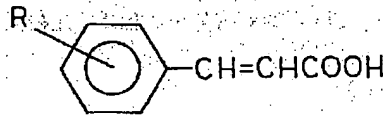
3



【0008】(式中Rは水素、炭素数1～5のアルキル基、または炭素数1～5のアルコキシ基である)で表されるケイ皮酸、アルキルケイ皮酸、アルコキシケイ皮酸、又はそれらのアミン塩、アルカリ金属塩、アンモニウム塩のうち少なくとも1種よりなることを特徴とする不凍液添加剤をその要旨とした。

【0009】請求項2記載の発明は、  
一般式

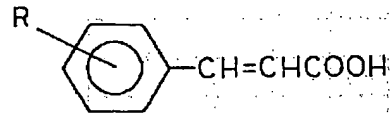
【化6】



【0010】(式中Rは水素、炭素数1～5のアルキル基、または炭素数1～5のアルコキシ基である)で表されるケイ皮酸、アルキルケイ皮酸、アルコキシケイ皮酸、又はそれらのアミン塩、アルカリ金属塩、アンモニウム塩のうち少なくとも1種よりなることを特徴とする冷却液添加剤をその要旨とした。

【0011】請求項3記載の発明は、  
一般式

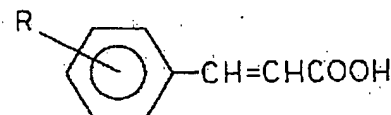
【化7】



【0012】(式中Rは水素、炭素数1～5のアルキル基、または炭素数1～5のアルコキシ基である)で表されるケイ皮酸、アルキルケイ皮酸、アルコキシケイ皮酸、又はそれらのアミン塩、アルカリ金属塩、アンモニウム塩のうち少なくとも1種よりなる不凍液添加剤を0.05～8.0重量%の含有量で含んでおり、かつリン酸塩を含まないことを特徴とする不凍液をその要旨とした。

【0013】請求項4記載の発明は、  
一般式

【化8】



【0014】(式中Rは水素、炭素数1～5のアルキル基、または炭素数1～5のアルコキシ基である)で表されるケイ皮酸、アルキルケイ皮酸、アルコキシケイ皮酸、又はそれらのアミン塩、アルカリ金属塩、アンモニウム塩のうち少なくとも1種よりなる冷却液添加剤を

4

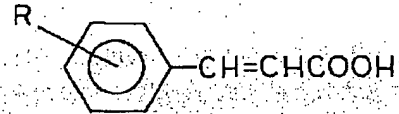
0.05～8.0重量%の含有量で含んでおり、かつリン酸塩を含まないことを特徴とする冷却液をその要旨とした。

【0015】

【発明の実施の形態】以下、本発明の不凍液添加剤、冷却液添加剤、及びこれを含む不凍液、冷却液をさらに詳しく説明する。本発明の不凍液/冷却液添加剤は、

【0016】一般式

【化9】



【0017】(式中Rは水素、炭素数1～5のアルキル基、または炭素数1～5のアルコキシ基である)で表されるケイ皮酸、アルキルケイ皮酸、アルコキシケイ皮酸、又はそれらのアミン塩、アルカリ金属塩、アンモニウム塩のうちのいずれか1種、又はこれらの混合物よりなり、鉄又はアルミニウムを成分とする金属の腐食を防止する機能を有し、かつ硬水中におかれた場合でも硬水成分と反応して沈澱を生じることがなく、さらにはグリコール類の酸化劣化を抑制する機能を有している。

【0018】この不凍液または冷却液における不凍液添加剤または冷却液添加剤の含有量としては0.05～8.0重量%の範囲が好ましい。不凍液添加剤または冷却液添加剤の含有量が0.05重量%よりも少ない場合、上述の機能が十分に発揮されず、8.0重量%を上回る含有量とした場合、上回った分だけの機能の向上が見られず、不経済となる。

【0019】また、この不凍液添加剤または冷却液添加剤を不凍液または冷却液に添加する場合には、当該ケイ皮酸、アルキルケイ皮酸、アルコキシケイ皮酸、又はそれらの塩が、鉄又はアルミニウムを成分とする金属の腐食防止機能を有するものの、黄銅、銅などの銅を成分とする金属には腐食防止機能を有しないことから、銅系の防錆添加剤であるトリトリアゾール、ベンゾトリアゾール、4-フェニル-1,2,3-トリアゾールなどのトリアゾール類を併用するのが望ましい。この場合のトリアゾールの含有量としては0.05～1.0重量%が好ましい。

【0020】また、不凍液または冷却液には、上記成分の他に、消泡剤、着色剤、pH調製剤を加えたり、従来より知られた防錆添加剤であるモリブデン酸、タングステン酸、硫酸塩、硝酸塩、亜硝酸塩、ケイ酸塩、メルカプトベンゾチアゾール又はそのアルカリ塩、硼酸塩、安息香酸塩及びアミン塩を併用したりすることもできる。尚、この場合、モリブデン酸、タングステン酸、硫酸塩、硝酸塩、亜硝酸塩、ケイ酸塩、メルカプトベンゾチアゾール又はそのアルカリ塩といった防錆添加剤の不凍液または冷却液における含有量としては0.05～1.0重量%が好ましい。

0重量%、硼酸塩の含有量としては0.05~2.0重量%、安息香酸塩及びアミン塩の含有量としては0.5~5.0重量%が望ましい。

【0021】またこの不凍液または冷却液はリン酸塩を含んでいない。リン酸塩には、正リン酸、ピロリン酸、トリポリリン酸、トリメタリン酸、テトラメタリン酸、あるいはヘキサメタリン酸などのナトリウム塩やカリウム塩などがあり、これらのリン酸塩は、従来より鋳鉄、鋼などの鉄系金属の優れた腐食防止剤として多用されている。

【0022】ところがこのリン酸塩は、不凍液または冷却液中に含まれる硬水成分と反応して沈殿を生じ、この沈殿物の堆積によって冷却系統の循環路等が閉塞するといったトラブルの発生を引き起こしていた。またこのリン酸塩が河川などに流入したときには、富栄養化が進行し、BODやCODが上昇して、藻類が繁殖し、この結果アオコや赤潮が発生するといった公害問題の発生要因ともなっていた。このような理由から、本発明の不凍液\*

\*または冷却液においてはリン酸塩を含んでいないのである。

【0023】(実施例)以下、本発明の不凍液添加剤または冷却液添加剤、及びこれらを含む不凍液、冷却液を実施例に従って説明するが、下記実施例は本発明の代表的なものを示したに過ぎず、本発明がこれに限定されるものではない。

【0024】本発明の冷却液添加剤を0.05~8.0重量%の範囲で含む冷却液を実施例1~7、従来の冷却液添加剤(セバシン酸及びドデカン二酸)を含む冷却液を比較例1及び2、本発明の冷却液添加剤を含むが、その含有量が0.05~8.0重量%の範囲外の冷却液を比較例3及び4、冷却液添加剤を含まない冷却液を比較例5とし、これら実施例1~7並びに比較例1~5の各成分を表1に示した。

【0025】

【表1】

冷却液組成物の成分及びWt%

成 分	実 施 例							比 較 例				
	1	2	3	4	5	6	7	1	2	3	4	5
trans-7-ヒドキシ酸	2.0			2.0			2.0			0.03	9.0	
p-7-ヒドキシ酸		2.0			2.0							
p-7-ヒドキシ酸			2.0			2.0						
セバシン酸								4.0	0.8			
ドデカン二酸								1.0	1.7			
安息香酸ナトリウム							2.0					
ベンゾトリアゾール								0.3				
トリメタリン酸				0.3	0.3	0.3	0.3		0.1			
硝酸ナトリウム							0.2					
苛性ソーダ								2.7				
苛性ソーダ	0.75	0.83	0.93	0.88	0.96	1.06	0.88		1.21	0.08	3.53	微量
水	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	3.5	2.0	2.0	2.0	2.0
エチレングリコール	95.25	95.17	95.07	94.82	94.74	94.64	92.62	88.50	84.19	97.89	85.47	98.00
ジエチレングリコール									10.0			
pH (30VOL%)	7.8	7.8	7.8	7.8	7.8	7.8	7.8	7.5	8.3	7.8	7.8	8.1

【0026】表1に示した実施例1~7並びに比較例1~5の冷却液について金属腐食試験、実施例1~7並びに比較例1及び2の冷却液について、酸化劣化処理試験及び硬水安定度試験を行った。その結果を表2、表3並びに表4に示した。

【0027】金属腐食試験は、JIS K 2234-1987 2種の規定に基づいて行なった。即ち、実施例1~7並びに比較例1~5の各冷却液を調合水で30%に希釈し、この希釈冷却液750mlをトルビーカーに採った後、所定寸法の金属試験片を前記希釈冷却液中に浸漬し、乾燥空気を100ml/分の流量で吹き込

みながら88℃で336時間加熱劣化処理を行なった。そして、加熱劣化処理前後の金属試験片の質量を測定し、その変化量を試験片の全表面積で除した値を腐食量として算出した。なお、金属試験片の材質はアルミニウム鋳物、鋳鉄、鋼、黄銅、はんだ及び銅である。

【0028】酸化劣化処理試験は、JIS K 2234 不凍液 7.4金属腐食性に示す試験装置を用い、1リットルのトルビーカーに実施例1~7並びに比較例1及び2の各冷却液を500mlずつ採った後、銅板を800cm<sup>2</sup>浸漬し、乾燥空気を100ml/分の流量で吹き込みながら、120℃で400時間加熱劣化処

理を行なった。また、この試験におけるpH値は、実施例1～7並びに比較例1及び2の各冷却液を水で30%に希釈した水溶液の測定値であり、各冷却液を希釈後100℃で5時間加熱し、冷却後に測定した。更に、冷却液のグリコール類が酸化されたときに発生する劣化生成物量はイオンクロマトグラフィーにより蟻酸として定量した。

【0029】硬水安定度試験は、以下の方法を採用し \*

また、この試験に供する実施例1～7並びに比較例1及び2の各冷却液を、イオン交換水に $\text{Ca}^{2+}$ が400ppmとなるように $\text{CaCl}_2$ を添加した硬水( $\text{CaCO}_3$ として全硬度1000ppm)により50vol%に希釈し、そして、この希釈液を室温で暗所に24時間放置し、沈殿量vol%を測定した。

【0030】

【表2】

JIS規定金属腐食試験結果

		JIS K 2234-1987 2種 規定	実 施 例							比 較 例				
			1	2	3	4	5	6	7	1	2	3	4	5
試験 片量 の 変 化 mg/ cm <sup>2</sup>	アルミウム鋳物	±0.30	-0.20	-0.13	-0.15	-0.14	-0.19	-0.26	-0.09	-0.02	-0.32	-1.02	-0.09	-1.32
	鋳鉄	±0.30	+0.01	-0.03	-0.02	+0.01	0.00	+0.03	+0.05	-0.01	-0.01	-20.33	+0.05	-23.12
	鋼	±0.15	-0.01	-0.05	-0.01	-0.05	-0.11	+0.02	+0.01	+0.01	0.00	-9.48	+0.02	-13.63
	黄銅	±0.15	-0.51	-0.48	-0.40	-0.01	-0.02	-0.01	-0.03	-0.07	-0.07	-0.59	-0.44	-0.43
	はんだ	±0.30	-0.18	-0.21	-0.24	-0.10	-0.01	-0.08	-0.07	-0.08	-0.18	-19.57	-0.22	-25.48
	銅	±0.15	-0.33	-0.29	-0.39	-0.05	-0.02	-0.03	-0.03	-0.05	-0.27	-0.30	-0.35	-0.31
pH (試験後)		7.0~11.0	7.8	7.9	7.8	7.9	7.9	8.0	7.9	7.4	7.7	6.5	7.8	5.9
試験後の試験片の外観			異状なし	異状なし	異状なし	異状なし	異状なし	異常なし	異状なし	異状なし	異状なし	鋳鉄・鋼・はんだ全面腐食アルミウム鋳物局部腐食	異状なし	鋳鉄・鋼・はんだ全面腐食アルミウム鋳物局部腐食
試験後の冷却液の外観			いずれも異状なし							いずれも異状なし				

【0031】

※30※【表3】

酸化劣化試験結果

	実施例							比較例	
	1	2	3	4	5	6	7	1	2
pH変化	-1.7	-1.6	-1.6	-1.3	-1.4	-1.3	-1.2	-3.7	-3.3
劣化生成物量 ppm	3800	3600	3900	2400	2800	2500	2400	37500	17100

【0032】

【表4】

硬水安定度試験結果

	実施例							比較例	
	1	2	3	4	5	6	7	1	2
沈澱量 v/v%	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.9	8.0

## 【0033】

【発明の効果】請求項1記載の不凍液添加剤にあっては、ケイ皮酸、アルキルケイ皮酸、アルコキシケイ皮酸、又はそれらのアミン塩、アルカリ金属塩、アンモニウム塩のうちのいずれか1種、又はこれらの混合物よりなるので、冷却系統の金属について優れた腐食防止効果を有する。

【0034】またこの不凍液添加剤は、硬水に安定であり、硬水中に含まれる硬水成分と反応して沈澱を生じることがなく、沈澱物による腐食防止機能の低下、沈澱物の堆積による冷却系統の循環路等の閉塞といったトラブルが生じることがない。

【0035】さらにこの不凍液添加剤は、グリコール類の酸化劣化を抑制するので、不凍液のpH値の低下、pH値の低下に伴う金属の溶出、金属腐食の発生という事態を引き起こし難い。

【0036】請求項2記載の冷却液添加剤にあっては、ケイ皮酸、アルキルケイ皮酸、アルコキシケイ皮酸、又はそれらのアミン塩、アルカリ金属塩、アンモニウム塩のうちのいずれか1種、又はこれらの混合物よりなるので、冷却系統の金属について優れた腐食防止効果を有する。

【0037】またこの冷却液添加剤は、硬水に安定であり、硬水中に含まれる硬水成分と反応して沈澱を生じることがなく、沈澱物による腐食防止機能の低下、沈澱物の堆積による冷却系統の循環路等の閉塞といったトラブルが生じることがない。

【0038】さらにこの冷却液添加剤は、グリコール類の酸化劣化を抑制するので、冷却液のpH値の低下、pH値の低下に伴う金属の溶出、金属腐食の発生という事態を引き起こし難い。

【0039】請求項3記載の不凍液にあっては、ケイ皮酸、アルキルケイ皮酸、アルコキシケイ皮酸、又はそれらのアミン塩、アルカリ金属塩、アンモニウム塩のうち

10 のいずれか1種、又はこれらの混合物よりなる不凍液添加剤を0.05～8.0重量%の含有量で含んでいるので、冷却系統の金属について優れた腐食防止効果を有する。

【0040】またこの不凍液は、これに含まれる不凍液添加剤が硬水に安定であり、硬水中に含まれる硬水成分と反応して沈澱を生じることがなく、しかも硬水成分と反応して沈澱を生じるリン酸塩も含んでいないので、沈澱物による腐食防止機能の低下、沈澱物の堆積による冷却系統の循環路等の閉塞といったトラブルが生じることがない。

【0041】さらにこの不凍液は、不凍液添加剤がグリコール類の酸化劣化を抑制するので、pH値の低下、pH値の低下に伴う金属の溶出、金属腐食の発生という事態を引き起こし難い。

【0042】請求項4記載の冷却液にあっては、ケイ皮酸、アルキルケイ皮酸、アルコキシケイ皮酸、又はそれらのアミン塩、アルカリ金属塩、アンモニウム塩のうちのいずれか1種、又はこれらの混合物よりなる冷却液添加剤を0.05～8.0重量%の含有量で含んでいるので、冷却系統の金属について優れた腐食防止効果を有する。

【0043】またこの冷却液は、これに含まれる冷却液添加剤が硬水に安定であり、硬水中に含まれる硬水成分と反応して沈澱を生じることがなく、しかも硬水成分と反応して沈澱を生じるリン酸塩も含んでいないので、沈澱物による腐食防止機能の低下、沈澱物の堆積による冷却系統の循環路等の閉塞といったトラブルが生じることがない。

【0044】さらにこの冷却液は、冷却液添加剤がグリコール類の酸化劣化を抑制するので、pH値の低下、pH値の低下に伴う金属の溶出、金属腐食の発生という事態を引き起こし難い。